

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6 : A61L 9/01, 9/03, A01N 25/04		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/10008 (43) Date de publication internationale: 20 mars 1997 (20.03.97)
 (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01390 (22) Date de dépôt international: 11 septembre 1996 (11.09.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/10766 14 septembre 1995 (14.09.95) FR		 (81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
 (71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): CONCEP-TAIR ANSTALT [LI/LI]; Hauptstrasse 33, FL-9490 Vaduz (LI). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (<i>US seulement</i>): PRIVAS, Yves [FR/FR]; 177, boulevard Péreire, F-75017 Paris (FR). (74) Mandataire: CAPRI S.A.R.L.; 94, avenue Mozart, F-75016 Paris (FR).		 Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>	
 (54) Title: AQUEOUS DEODORANT EMULSION, USE THEREOF AND METHOD FOR CONVERTING AN AQUEOUS EMULSION INTO A GAS PHASE (54) Titre: EMULSION AQUEUSE DESODORISANTE, UTILISATION D'UNE EMULSION AQUEUSE ET PROCEDE DE MISE EN PHASE GAZEUSE D'UNE EMULSION AQUEUSE (57) Abstract A sprayable aqueous emulsion for ventilating premises and/or for spraying purposes is characterised in that it includes (a) an emulsifier containing a cross-linked polymer acrylic acid, modified so as to be hydrophobic, and (b) one or more compounds selected from the group comprising a deodorant containing a divalent metal ion complex with sp ³ type hybridisation and two molecules containing each two groups selected from hydroxy, carboxyl and aldehyde groups; a water insoluble or sparingly soluble insecticide; a water insoluble or sparingly soluble bacteriostatic agent; and a water insoluble or sparingly soluble fragrance. (57) Abrégé Emulsion aqueuse pulvérisable destinée au traitement aéraulique de locaux et/ou à l'épandage, caractérisée en ce qu'elle comprend: a) un émulsifiant comprenant un acide acrylique de polymère réticulé modifié hydrophobiquement, et b) un ou plusieurs composé(s) choisi(s) dans le groupe formé de: un désodorisant comprenant un complexe d'ion métallique divalent ayant une hybridisation sp ³ et de deux molécules comportant chacune deux groupes choisis dans les groupes hydroxy, carboxyl et aldéhyde; un insecticide insoluble ou peu soluble dans l'eau; un agent bactériostatique insoluble ou peu soluble dans l'eau; une fragrance insoluble ou peu soluble dans l'eau.			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizstan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroon	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lithuanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

Emulsion aqueuse désodorisante, utilisation d'un émulsion aqueuse et procédé de mise en phase gazeuse d'une émulsion aqueuse.

La présente invention concerne une émulsion aqueuse vaporisable destinée à être utilisée sous forme vaporisée ou fumigée (phase gazeuse) dans le but de traiter des locaux tels que des hôtels, bureaux, etc. ou des sites extérieurs.

5 L'invention concerne également l'utilisation d'une telle émulsion aqueuse en phase gazeuse et un procédé de mise en phase gazeuse d'une telle émulsion aqueuse.

L'émulsion est destinée, en fonction de ses ingrédients, au traitement désodorisant et/ou insecticide, et/ou 10 bactéricide. Concernant les désodorisants, il existe principalement deux types de produits qui ont une action olfactive. Il s'agit des produits odoriférants tels que les fragrances qui ont pour effet de donner une odeur et les désodorisants qui ont pour effet d'enlever les odeurs. Les 15 premiers ont donc une action de masquage des odeurs alors que le second ont une action de piégeage des odeurs.

Les produits actifs utilisés pour les types de traitement précités sont habituellement distribués sous forme de fines gouttelettes à l'aide d'une pompe de 20 pulvérisation ou une bombe aérosol. Les gouttelettes restent momentanément en suspension dans l'air, mais ont tendance à retomber du fait de leur masse, car ces gouttelettes, comme leur nom l'indique, constituent une phase liquide du produit et non une phase gazeuse. Ce genre de distribution de 25 produit fluide est particulièrement bien adapté au traitement localisé, car une grande quantité de produit peut être concentrée dans un petit volume. En revanche, pour le traitement de grands volumes, cette technique est inappropriée et résulte en une mauvaise dispersion du produit dans l'air et une grande consommation de produit en 30 raison de la retombée inexorable des gouttelettes.

A la différence de cette technique de pulvérisation simple, le document EP-A-0 401 060 divulgue un dispositif

dans lequel une pompe manuelle est actionnée par des moyens électromécaniques pour pulvériser sur une surface métallique un jet finement pulvérisé de substance fluide. La surface métallique est chauffée à une température supérieure à la 5 température de vaporisation de la substance fluide, de sorte que ladite substance fluide est vaporisée instantanément sous forme gazeuse, donc avec un changement d'état. Dans la suite, on appellera fumigation ce type de distribution de produit. En effet, comme la substance fluide passe en phase 10 gazeuse, sa dispersion dans l'atmosphère est bien meilleure qu'avec des aérosols qui produisent des gouttelettes en suspension dans l'air. De ce fait, on peut utiliser beaucoup moins de ladite substance qu'avec un aérosol pour obtenir le même résultat (Loi d'Avogadro - Ampère), ce qui d'une part 15 est économique, et d'autre part, est meilleur pour la santé humaine et l'environnement. Par ailleurs, les fines gouttelettes produites par la pulvérisation sont vaporisées instantanément par la surface chauffée, donc la substance fluide n'a pas le temps d'être dégradée par la chaleur lors 20 de la vaporisation et elle conserve toutes ses propriétés.

D'autre part, comme on a remarqué que le coefficient d'expansion (rapport entre le volume de gaz généré par la vaporisation d'un liquide à sa température d'ébullition et le volume initial de ce liquide) est croissant avec la 25 diminution de la masse moléculaire du produit, il est préférable d'utiliser un produit avec un pourcentage d'eau très élevée, puisque la masse moléculaire de l'eau n'est que de 18. C'est pourquoi, il est recherché d'utiliser une émulsion qui autorise une très grande teneur en eau. Un 30 calcul théorique très simple à partir de la loi des gaz parfaits donne un coefficient d'expansion de 1 530 pour une telle émulsion et seulement de 585 pour une formulation composée de 25% d'eau et 65% de solubilisant tensioactif.

En plus de respecter les exigences liées à la protection 35 de l'environnement, puisque ne contenant pas de composés organo-volatils dangereux pour l'environnement et la santé, une émulsion à haute teneur en eau est idéale du point de

vue de son coefficient d'expansion compte tenu de son utilisation à haute température. En effet, la fumigation exploite précisément cette propriété qu'ont les produits à augmenter considérablement de volume en passant de leur 5 phase liquide à leur phase gazeuse. Par conséquent, l'utilisation d'un produit hautement aqueux présente un avantage démultiplié dans le cadre de son utilisation dans la technique de fumigation.

La présente invention a pour but de définir une émulsion 10 aqueuse présentant une très haute teneur en eau dans le but précité, tout en utilisant une quantité minimum d'émulsifiant.

Un autre but de la présente invention est de définir une émulsion aqueuse qui ne laisse pas de résidu sur la surface 15 chauffée d'un dispositif de fumigation.

Bien entendu, l'émulsion de la présente invention devra également pouvoir être épandue à l'état pulvérisé sur des sites odoriférants, tels que des décharges d'ordures ménagères par exemple.

20 L'émulsion devra également présenter une bonne stabilité en vue d'une longue durée de conservation.

L'émulsion devra également être facilement pulvérisable, c'est-à-dire ne nécessiter que des forces de pression particulièrement faibles pour amener l'émulsion à l'état 25 pulvérisé.

Pour ce faire, la présente invention a pour objet une émulsion aqueuse pulvérisable destinée au traitement aéraulique de locaux et/ou à l'épandage, caractérisée en ce qu'elle comprend :

30 a. un émulsifiant comprenant un acide acrylique de polymère réticulé modifié hydrophobiquement, et

b. un ou plusieurs composé(s) choisi(s) dans le groupe formé de :

35 - un désodorisant comprenant un complexe d'ion métallique divalent ayant une hybridisation sp^3 et de deux molécules comportant chacune deux groupes choisis dans les groupes hydroxy, carboxyl et aldehyde.

- un insecticide insoluble ou peu soluble dans l'eau.
- un agent bactériostatique insoluble ou peu soluble dans l'eau.
- une fragrance insoluble ou peu soluble dans l'eau.

5

Selon une caractéristique intéressante particulièrement en ce qui concerne la capacité de pulvérisation, la viscosité est comprise dans le domaine de 10 à 1 000 cPs, avantageusement de 10 à 200 cPs, et de préférence de 50 à 10 150 cPs.

En outre, l'émulsion peut comprendre un agent tensio-actif, par exemple du copoliolcéthydiméthicone avec une concentration de 0, 1 à 1%. L'abaissement de la tension superficielle procurée par l'ajout de cet agent concourt à 15 diminuer la viscosité de l'émulsion. D'autre part, concernant le désodorisant, lesdites molécules sont des molécules de la famille des acides hydroxycarboxyliques, avantageusement des molécules d'acides 12 - hydroxy - octa - [9] - decenoïque (acide ricinoleïque).

20 Avantageusement, le désodorisant est du zinc bis - (12 - hydroxy - octa - [9] - decenoate) (ricinoléate de zinc) avec une concentration de 0,05 à 30%, avantageusement de 0,05 à 3%, et de préférence de 0,5 à 1,5%.

D'autre part, le l'émulsifiant est présent avec une 25 concentration de 0,05 à 2%, avantageusement de 0,05 à 0,4% et de préférence de 0,1 à 0,2%.

Concernant l'insecticide, il peut être présent avec une concentration de 0,001 à 10%, avantageusement 0,01 à 1% et de préférence de 0,1 à 0,5%.

30 Quant à la fragrance, elle peut être présente avec une concentration de 0,01 à 30%.

En ce qui concerne l'agent bactériostatique, il peut être présent avec une concentration de 0,05 à 5%, avantageusement de 0,1 à 1,0%, et de préférence de 0,5%.

35 Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, l'émulsion peut comprendre un agent neutralisant avec une concentration de 0,01 à 2%, avantageusement 0,05 à 1% et de

préférence de 0,1 à 0,5%. De préférence, l'agent neutralisant est du carbonate d'ammonium ou du bicarbonate d'ammonium.

L'invention prévoit également l'utilisation d'une telle émulsion dans un dispositif de fumigation apte à amener ladite émulsion en phase gazeuse dans l'atmosphère pour le traitement aéraulique de locaux.

En outre, l'invention définit un procédé de mise en phase gazeuse d'une émulsion, dans laquelle l'émulsion est projetée à l'état pulvérisé contre une surface chauffée à une température supérieure à la température de vaporisation de ladite émulsion.

L'invention sera maintenant plus amplement décrite en définissant les divers composants de l'émulsion et en donnant des modes de l'utilisation de l'émulsion ainsi qu'un dispositif permettant d'utiliser ladite émulsion.

L'émulsionnant.

L'émulsionnant utilisé dans la présente invention est un acide acrylique de résine modifié hydrophobiquement neutralisé. La résine est un polymère réticulé de sorte que l'émulsionnant est un émulsionnant polymère. Ce type d'émulsionnant polymère permet d'obtenir des émulsions à très basse viscosité avec des niveaux extrêmement faible d'émulsionnant. Un tel émulsionnant sera simplement désigné par le terme "émulsionnant" dans la suite du texte. Cet émulsionnant peut être utilisé avec une concentration de 0,05 à 2%. Une concentration de 0,1 à 0,2% sera toutefois préférée. L'émulsion obtenue est une émulsion présentant une grande stabilité. L'émulsionnant peut être préparé sous la forme d'un gel contenant 0,2% d'émulsionnant et le reste d'eau. L'émulsionnant agit tel une éponge qui吸水. Le gel se présente alors sous la forme d'un liquide plus ou moins visqueux constitué d'un agglutinement de molécules de gel gorgées d'eau. Contrairement aux émulsionnats classiques qui permettent d'obtenir des émulsions d'huile dans l'eau diluables à l'eau, une émulsion préparée avec

ledit émulsionnant défini ci-dessus ne peut pas être diluée à l'eau mais uniquement avec un gel composé dudit émulsionnant et d'eau. Il s'agit d'un émulsionnant hydrophobe dont les molécules se chargent d'eau et dont 5 les surfaces de molécules sont capables à se lier avec de l'huile. Ainsi, les gouttelettes d'huile sont piégées entre les molécules de gel.

Afin de faire comprendre de quelle manière il a été possible grâce à l'invention d'abaisser la viscosité de 10 l'émulsionnant, et par conséquent de l'émulsion, il est nécessaire d'exposer une analyse plus détaillée de la structure chimique de l'émulsionnant utilisé. C'est un copolymère constitué de blocs d'acides polyacryliques et de blocs de méthacrylate d'alkyle. Si d'autres manipulations 15 n'étaient pas nécessaires, ce polymère serait parfaitement soluble dans l'eau. Cependant, pendant le polymérisation nécessaire à son obtention, un troisième ingrédient est également ajouté, en l'occurrence un agent de réticulation pour former un réseau tridimensionnel qui n'est maintenant 20 plus du tout soluble dans l'eau. Cependant, les particules ainsi formées comportent une quantité significative de groupes hydrophiles disponibles, et bien que la résine formée n'est plus du tout soluble dans l'eau, elle est plutôt hydrophile : en effet, elle pourra absorber de l'eau 25 et agir comme une sorte d'éponge.

L'acide acrylique est hydrophile et après neutralisation des groupes d'acide carboxylique, il est encore plus hydrophile. Chaque anion de carboxilate peut se lier environ avec 20 molécules d'eau. Toutefois, il y a également des 30 blocs de méthacrylate d'alkyle qui sont parfaitement hydrophobes. Lorsqu'une fine gouttelette de matériau hydrophobe telle qu'une gouttelette d'huile, vient en contact avec les blocs de méthacrylate d'alkyle, elle est pour ainsi dire immobilisé. De cette manière les 35 gouttelettes d'huile sont recouvertes avec des particules de gel et ne peuvent pas rejoindre d'autres gouttelettes d'huile. Elles sont physiquement séparées les unes des

autres. Le mécanisme est appelé stabilisation stérique, dans lequel des gouttelettes d'huile sont immobilisées par ancrage de particules de gel entre elles. Ces gouttelettes d'huile sont plus ou moins stabilisées et en d'autres 5 termes, une émulsion est formée.

Toutefois, il a été trouvé que ce type d'émulsionnant possède une seconde propriété de piégeage qui est lié à la configuration géométrique des particules de gel. elles se présentent sous la forme de chaînes polymériques non 10 réticulés. Cette configuration en chaînes conduit inévitablement à un enchevêtrement de ces chaînes.

En conclusion, on peut dire que l'émulsification d'une huile avec l'émulsionnant choisi provient de deux sources : la stabilisation stérique et l'ancrage par interaction 15 interparticulaire. La capacité d'émulsification est par conséquent déterminée par le degré de stabilisation stérique, mais également par le degré d'enchevêtrement. On ne sait pas combien de "liaisons par enchevêtrement" sont présentes dans ces structures de gel. Cependant on sait 20 qu'il faut un minimum de ces liaisons pour réaliser une émulsion. Les interactions entre les particules de gel et les gouttelettes d'huile et entre les particules de gel elles-mêmes peuvent être schématisées comme représenté sur la figure unique.

25

30

35

Un des paramètres qui est directement déterminé par les interactions interparticulaires est la viscosité. Plus il y a de liaisons par enchevêtrement, et plus la viscosité est élevée. Par conséquent, on peut faire varier le nombre de 5 liaisons entre les particules de gel pour influer sur la viscosité. Cependant, si le nombre de particules est excessivement réduit, cela résulte en une perte de stabilité de l'émulsion.

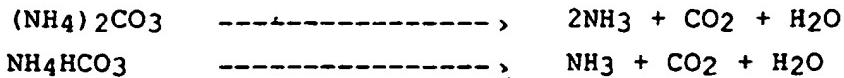
Afin de réduire le nombre de liaisons par 10 enchevêtrement, une technique spéciale a été développée dans le cadre de la présente invention qui consiste en un brassage approprié de l'émulsionnant qui a pour conséquence de rompre certaines des liaisons d'enchevêtrement. Ainsi, la viscosité de l'émulsion est fortement réduite, ce qui permet 15 une pulvérisation avec des niveaux de pression proches de la pression atmosphérique.

D'autre part, la capacité de pulvérisation de l'émulsion est une autre propriété particulièrement importante dans le cadre de la présente invention. En d'autres termes, il est 20 important de pouvoir limiter la taille des particules à pulvériser dans un domaine relativement restreint. La distribution des tailles de particules présente une courbe du type gaussien dont la largeur dépend essentiellement de deux paramètres, à savoir la viscosité et la tension 25 superficielle. Selon l'invention, afin d'abaisser la tension superficielle, on ajoute à l'émulsion un agent tensio-atif, en l'occurrence du copoliol céthyldiméthycone disponible par la société Th. Goldschmidt sous le nom commercial ABIL EM 90. Ce produit permet de réduire la tension superficielle, 30 tout en maintenant la stabilité de l'émulsion. Ce copoliol a également un deuxième effet : il permet de restaurer partiellement les liaisons d'enchevêtrement qui ont été rompues lors du procédé de brassage susmentionné. Ainsi, grâce au procédé de brassage susmentionné qui permet de 35 rompre les liaisons d'enchevêtrement et l'ajout ultérieur d'un agent tensio-atif permettant de restaurer partiellement ces mêmes liaisons d'enchevêtrement, on peut

déterminer avec précision la viscosité de l'émulsion en abaissant sa tension superficielle ce qui concourt à limiter la taille des particules dans un domaine très restreint.

Des concentrations d'agents tensio-actifs de 0 à 0,2% 5 sont suffisantes dans des émulsions contenant une fragrance, un insecticide ou un agent bactériostatique, et une concentration de 0,3 à 0,4% est suffisante dans une émulsion contenant un désodorisant.

Selon une autre caractéristique de l'invention, il peut 10 être avantageux d'ajouter à l'émulsion un agent neutralisant qui ont pour effet d'ajuster le pH entre 6 et 8 en fonction du type de neutralisant utilisé. L'utilisation d'agent neutralisant a pour effet d'augmenter de manière considérable la capacité d'absorption d'eau. 15 Macroscopiquement, ceci résulte en une diminution considérable de la viscosité. Comme agent neutralisant, on peut citer le triéthanolamine, mais celui-ci contient de faibles quantités de diéthanolamine qui forme des condensats azotés connus sous le terme de nitrosamine qui sont en 20 réalité des produits hautement carcinogènes et cancérogènes. Dans le cas de la présente invention, on préfère utiliser des agents neutralisants du type carbonate de sodium (soude), carbonate d'ammonium ou bicarbonate d'ammonium. Le carbonate d'ammonium et le bicarbonate d'ammonium sont 25 extrêmement intéressants car ils sont thermiquement décomposés en produits non nocifs de la manière suivante :



30

Tous les produits de réaction sont des gaz qui sont inoffensifs pour l'environnement. Toutefois, les agents neutralisants cités ci-dessus ne sont pas les seuls possibles. En effet, toutes les substances capables 35 d'extraire un proton du groupe d'acide carboxylique sont parfaitement appropriées.

La concentration de l'agent neutralisant pourra être de 0,01 à 2%, avantageusement de 0,05 à 1% et de préférence de 0,1 à 0,5%.

5 Le désodorisant.

Le désodorisant utilisé de préférence dans l'émulsion de la présente invention est le ricinoléate de zinc qui est un complexe de l'ion Zn^{2+} et de deux molécules d'acide ricinoléïque neutralisé dont le nom chimique est 12 - hydroxy - octa - [9] - decenoïque. Sa formule chimique est C₁₈H₃₄O₃. Le ricinoléate de zinc possède des qualités désodorisantes sans danger pour l'environnement. En effet, le zinc ne présente aucune nocivité pour l'environnement. L'acide ricinoléïque est en réalité un acide gras obtenu à partir de l'huile de ricin. L'acide libre est obtenu par hydrolyse d'huile de ricin, puis séparation de l'acide gras brut et de la fraction glycérine. Enfin, l'acide brut est purifié en utilisant diverses techniques appropriées. L'acide ricinoléïque est un acide très particulier puisque c'est un acide gras qui porte un groupe hydroxy sur la chaîne principale. Dans la nature, les acides gras hydroxy sont présents dans tous les organismes vivants mais presque jamais dans des quantités commercialement attractives et accessibles.

25 L'anion de ricinoléate est une molécule qui est riche en électrons, étant donné qu'il possède un groupe hydroxy et un groupe carboxyl. L'acide ricinoléïque est donc un acide hydroxycarboxylique.

30 Le ricinoléate de zinc est le désodorisant préféré pour la présente invention, mais il existe d'autres désodorisants avec d'autres formules chimiques. Le ricinoléate de zinc est un complexe formé d'un ion métallique bivalent en l'occurrence Zn^{2+} et de deux molécules d'un ion de ricinoléate. Aussi bien l'ion métallique que les molécules peuvent varier à condition qu'elles répondent à des exigences bien précises. En ce qui concerne l'ion métallique, il doit s'agir d'un ion métallique polyvalent,

mais de préférence divalent ayant une hybridisation sp^3 . Les ions métalliques avec une hybridisation sp^3 peuvent lier quatre ligants d'où il en résulte que la force de liaison et les propriétés de ces ligants sont identiques. Par exemple,
5 l'atome de zinc a trente électrons dont les deux extérieurs sont situés à l'état non hybridisé sur l'orbitale 4s. Après ionisation des deux électrons de l'orbitale 4s, l'ion Zn^{2+} est formé. L'ion Zn^{2+} a la propriété intéressante que l'énergie de l'orbitale 4p est inférieure à celle de
10 l'orbitale 3d. En conséquence, l'ion Zn^{2+} peut se coordonner avec quatre molécules qui sont riches en électrons. Bien que l'énergie d'orbitale des orbitales s et p soit différents, la mécanique quantique dit que l'hybridisation sp^3 des quatre orbitales est égale et a le même niveau d'énergie.
15 C'est pourquoi l'ion Zn^{2+} peut assurer une liaison de coordinance avec quatre ligants identiques. Toutefois, l'ion Zn^{2+} n'est pas le seul à présenter une hybridisation sp^3 . Le cadmium et le mercure répondent aussi à cette exigence. Cependant, de tels métaux sont hautement nocifs pour
20 l'environnement et pour l'homme, et de ce fait ne sont que très difficilement utilisables dans le désodorisant de l'invention qui est destiné à être pulvérisé. A la rigueur, il serait possible d'envisager l'utilisation de cadmium ou de mercure dans des systèmes clos régénérés de l'extérieur.

25 Il existe encore d'autres hybridisations possibles telles que celles du type $d^2 sp^3$ qui a lieu avec certains métaux de transition tels que le cobalt, le fer, le chrome et le nickel.

Par conséquent, tous les ions métalliques ayant une
30 hybridisation sp^3 ou d^2sp^3 peuvent être utilisés dans le complexe du désodorisant.

Afin de mieux faire comprendre la notion d'hybridisation, il sera maintenant fait référence à l'atome de carbone et au tableau ci-dessous représentant la
35 répartition électronique par orbitale de l'atome de carbone.

	{1s}	{2s}	{2px}	{2py}	{2pz}
atome de carbone non hybridisé	1↓	1↓	1	1	
atome de carbone hybridisé	1↓	1	1	↑	1

5

Un atome de carbone à l'état non hybridisé peut se combiner avec deux autres molécules ou atomes tels que l'atome d'hydrogène pour former un carbène CH₂. Cependant, cette molécule est extrêmement réactive. L'espèce courante 10 est en réalité le CH₄, c'est-à-dire du méthane. L'origine de cette existence est que les deux électrons de l'orbitale 2s sont divisés et un est promu à l'orbitale 2pz. Ceci coûte de l'énergie, mais celle-ci est complètement compensée par la formation de deux liaisons CH additionnelles. Ainsi une 15 molécule de CH₄ est formée. Chaque orbitale contient maintenant deux électrons et sa structure de gaz rare est obtenue. Il est essentiel de remarquer que toutes les orbitales, et par conséquent toutes les liaisons sont identiques en énergie. Ceci provient du fait qu'un hybride 20 est formé égalisant les niveaux d'énergie : c'est l'hybridation sp³. Dans le cas de complexes, certains ligants avec des paires d'électrons libres peuvent occuper des orbitales vides d'un système qui est pauvre en électrons, autrement dit le système serait dans une 25 situation énergétiquement plus favorable lorsqu'il aurait des paires d'électrons additionnelles à partager ; la charge totale ne sera bien entendu pas changé bien que le complexe obtenu soit quelque chose de complètement différent. Un exemple est l'ion Zn²⁺. Ce serait énergétiquement plus 30 attractif si l'ion Zn²⁺ avait quelques orbitales supplémentaires occupées. Des systèmes comme NH₃, H₂S, CN⁻ ou SNC⁻ sont capables de fournir une paire d'électrons. Cette paire d'électrons occuperait alors une orbitale vide de l'ion Zn²⁺. Il y a quatre orbitales disponibles : une 35 orbitale s et trois orbitales p. Celles-ci sont arrangeées de telle manière que toutes les orbitales sont égales en énergie : c'est également une hybridation sp³.

Les molécules liées à l'ion métallique divalent (sp^3) ou trivalent (d^2sp^3) du complexe doivent également répondre à certaines exigences.

En principe, chaque ion ou molécule qui a des électrons en excès disponibles peut se coordiner avec l'ion métallique de coordination défini ci-dessus. En considérant par exemple l'ion Zn^{2+} , des produits contenant de l'azote, du souffre, de l'oxygène, du phosphore, de chlore, du brome, du fluor, de l'iode, du tellure, du sélène, de l'arsenic ou de l'antimoine, etc. peuvent être absorbés. Il est essentiel de noter que cette absorption est un procédé d'échange. Pour rendre un échange efficace possible, le complexe d'origine de Zn^{2+} doit être basé sur des ligants faibles, utilisant un atome qui a une constante de stabilité relativement petite. L'atome d'oxygène est le plus approprié étant donné que la plupart des complexes sont plus stables comparé aux complexes hydrogénés. C'est une première exigence que doivent satisfaire les ligants.

L'exigence que doivent satisfaire les ligants est qu'ils doivent continuer à être liés à l'ion de zinc de coordination également après qu'un échange ait eu lieu. Ceci signifie nécessairement que les ligants appropriés doivent être de telle sorte qu'une molécule présente deux sites qui peuvent être liés à l'ion Zn de coordination. Ceci est la deuxième exigence que doivent satisfaire les ligants.

De nombreuses molécules peuvent en principe être appropriées :

- les acides hydrocarboxyliques,
- les acides dicarboxyliques,
- les diols.

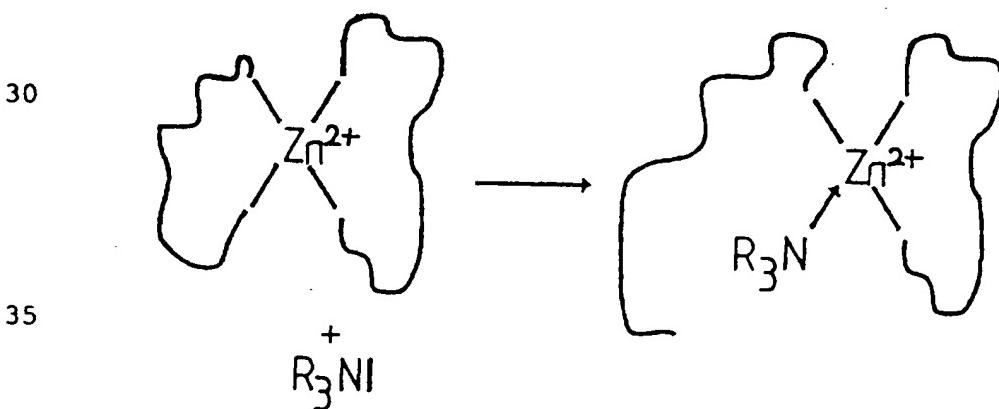
Une exigence supplémentaire est que l'échange de ligants s'arrête après qu'un échange ait eu lieu ou, plus formellement, qu'il ne sera énergétiquement plus favorable de réaliser un second échange.

Ceci est l'exigence numéro trois que doivent satisfaire les ligants.

En outre, de préférence, le complexe final ne doit pas être chargé. Dans ces cas, les diols et les dicarboxylates ne sont pas appropriés puisque le complexe final est alors chargé. Par conséquent, les disoxycarboxylates sont les plus appropriés. L'ion de ricinoléate appartient justement à ce groupe mais également le sel d'acide lactique. Combiné aux exigences précédentes, uniquement l'acide hydroxycarboxylique en longue chaîne fonctionne correctement. Commercialement, il y a à peine quelques molécules appropriées disponibles, et l'acide ricinoléique est la plus importante, également sur un point de vue commercial. En conclusion, on peut dire que le ricinoléate de zinc est la molécule préférée, mais d'un point de vue moléculaire, il y a également beaucoup d'autres possibilités.

Ainsi, le ricinoléate de zinc est utilisé dans l'émulsion de la présente invention avec une concentration de 0,05 à 30%, avantageusement de 0,05 à 3%, et de manière préférée de 0,5 à 1,5%. La concentration de préférence (0,5 à 1,5%) est celle permettant d'obtenir une émulsion prête à être pulvérisée, alors qu'une émulsion contenant plus de 10% de ricinoléate de zinc est une émulsion destinée à être stockée puis ensuite diluée comme cela sera décrit ci-après.

Pour expliquer le processus de piégeage que réalise le désodorisant (ricinoléate de zinc), il sera maintenant fait référence au schéma de principe ci-dessous.



La partie gauche du schéma représente l'ion Zn^{2+} auquel sont liées deux molécules d'acide ricinoléique. Chaque terminaison de chaque molécule d'acide ricinoléique est terminée avec un groupe hydroxy et un groupe carboxyl. $R_3N\cdot$ 5 représente une molécule malodorante ayant un radical auquel est fixé un atome d'azote. L'azote est lié aux trois radicaux R par trois électrons, ce qui laisse un doublet libre schématisé par la barre verticale après N. Le radical R peut être un groupe alkyle ou un autre groupe capable de 10 lier un électron de l'azote. Un exemple est la triethylamine qui est un produit nauséabond. En se référant maintenant à la partie droite du schéma, on voit qu'une terminaison d'une molécule d'acide ricinoléique a cassé sa liaison avec l'ion Zn^{2+} et a été remplacée par la molécule malodorante qui 15 s'est liée à l'ion Zn^{2+} grâce au doublet libre de l'atome d'azote. L'échange s'est effectué, car l'atome d'oxygène qui liait le groupe hydroxy ou carboxyl à l'ion Zn^{2+} offrait un ligant plus faible que l'atome d'azote présent dans la molécule malodorante R_3N . Il est à noter que le piégeage 20 effectué par le ricinoléate de zinc est très efficace, car une molécule de ricinoléate de zinc peut fixer une molécule malodorante.

L'insecticide.

On peut utiliser n'importe quel type d'insecticide insolubles ou peu solubles dans l'eau en mélange avec l'émulsionnant susmentionnée. Toutefois, un insecticide non nocif pour l'environnement sera préféré. En l'espèce, un insecticide parfaitement approprié est l'ether 3-phénoxybenzylique 2-(4-éthoxyphénylique)-2-méthylpropylque. En effet, ce composé chimique ne contient que des atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène qui ne présente aucune phytotoxicité et une toxicité très basse vis-à-vis des mammifères. Ce composé insecticide de formule $C_{25}H_{28}O_3$ est très faiblement soluble pour ne pas dire insoluble dans l'eau, puisque sa solubilité est inférieure à une partie par milliard.

L'insecticide susmentionné ou un autre approprié peut être mélangé à l'émulsionnant défini ci-dessus avec une concentration de 0,001 à 10%, avantageusement 0,01 à 1% et de préférence de 0,1 à 0,5%.

5

L'émulsion.

L'émulsion obtenue en mélangeant un désodorisant ou un insecticide tel que défini ci-dessus avec un émulsionnant tel que défini ci-dessus avec des concentrations respectives 10 définies présente une très faible viscosité jusqu'à 10 CPS permettant à l'émulsion d'être pulvérisée avec des gouttelettes suffisamment petites. Par exemple, une émulsion avec 1% de ricinoléate de zinc et 0,2% d'émulsionnant (le reste étant de l'eau) est parfaitement adaptée à être 15 pulvérisée. En revanche, une émulsion contenant plus de 10% environ de ricinoléate de zinc et 0,2% dudit émulsionnant n'est à première vue pas adaptée à être pulvérisée mais uniquement stockée en vue d'un dilution ultérieure. Cette 20 caractéristique est une caractéristique importante car elle permet de réduire le volume de l'émulsion lors du transport et du stockage. Ce n'est qu'au moment de l'utilisation que l'émulsion sera diluée avec un diluant approprié tel que divulgué ci-après. Cette économie de volume est un avantage important sur le plan commercial et logistique.

25

Selon l'invention, l'émulsion telle que définie ci-dessus peut être diluée avec un gel contenant une certaine concentration d'un émulsionnant comprenant un polymère d'acide acrylique réticulé modifié hydrophobiquement neutralisé déjà utilisé dans l'émulsion définie ci-dessus. 30 Une composition typique de gel de ce type peut par exemple contenir 0,2% dudit émulsionnant et le restant d'eau. Cette faculté de dilution de l'émulsion selon l'invention avec un gel tel que défini ci-dessus est une caractéristique très avantageuse de l'invention, car elle permet un stockage de 35 l'émulsion avec une concentration particulièrement forte. Par exemple, supposons que l'on ait une émulsion contenant 10% de ricinoléate de zinc ou d'insecticide et 0,2% dudit

émulsionnant. Pour obtenir une émulsion diluée ne contenant plus que 1% de ricinoléate de zinc ou d'insecticide, il suffit de mélanger une part d'émulsion à 10% avec 9 parts de gel contenant 0,2% dudit émulsionnant et le restant d'eau.

5 Cette émulsion diluée peut simplement être obtenue en mélangeant les composants constitutifs sans la nécessité d'un équipement spécial. Un simple équipement de mélange tel qu'un agitateur est déjà suffisant. Il est ainsi possible de diluer une émulsion selon l'invention à condition que les 10 teneurs en émulsifiant ne diffèrent pas de trop, c'est-à-dire que les concentrations en émulsifiant soient être situées entre 0,2 et 0,4% environ pour tous les produits.

D'autre part, de même qu'il est possible de réaliser une émulsion comprenant un émulsionnant tel que défini et un 15 désodorisant, il est possible de réaliser des émulsions contenant le même émulsionnant et une fragrance ou un agent bactériostatique.

Une émulsion avec une fragrance est possible en utilisant l'émulsionnant défini ci-dessus à condition que la 20 fragrance soit suffisamment hydrophobique. De cette manière, des émulsions de fragrance peuvent être préparées avec une viscosité très faible jusqu'à 10 CPS, qui peuvent ensuite être pulvérisées avec des gouttelettes suffisamment petites. Des émulsions de fragrance peuvent être préparées contenant 25 de 0,01 à 30% de fragrance. Cependant, dans une émulsion finale prête, une concentration de l'ordre de 4 à 5% de fragrance est plus appropriée.

Comme agent bactériostatique, on peut citer les terpènes, et en particulier le farnésol qui est une 30 sesquiterpène qui a une odeur propre négligeable qui n'est pas perceptible en association avec une émulsion contenant une fragrance. Le farnésol peut par exemple être utilisé avec des concentrations de 0,5 à 5%, avantageusement de 0,01 à 1,0%, et de manière préférentielle de 0,5%.

35 Grâce au procédé de brassage susmentionné ainsi qu'à l'ajout éventuel d'un agent tensio-actif et d'un agent neutralisant, on peut obtenir une émulsion à base

d'insecticide ayant une viscosité de l'ordre de 20 à 100 centipoises.

Selon une autre caractéristique surprenante, une émulsion de désodorisant peut comprendre en outre, en mélange stable, une émulsion de fragrance avec un émulsionnant. Il est donc possible de mélanger deux émulsions, l'une désodorisante et l'autre odoriférante, à condition que les concentrations d'émulsionnant utilisées ne soient pas trop différentes.

En outre, l'émulsion précitée peut comprendre en mélange stable un gel de dilution contenant un émulsionnant pour diluer ladite émulsion.

Dans le même esprit, l'émulsion précitée peut comprendre, en mélange stable,

- 15 - une émulsion comprenant une fragrance et un émulsionnant,
- une émulsion comprenant un agent bactériostatique et un émulsionnant,
- un gel de dilution comprenant de l'eau et un émulsionnant.

Les émulsions selon l'invention peuvent donc être mélangées entre elles et diluées avec un gel. La seule condition à satisfaire pour les émulsions rajoutées et le gel de dilution a trait à l'utilisation du même émulsionnant 25 avec une concentration de même ordre de grandeur.

Il est donc possible de réaliser plusieurs type d'émulsions en utilisant le même émulsionnant, en l'occurrence l'émulsionnant polymère défini précédemment :

- 30 1/ une émulsion contenant du ricinoléate de zinc et dudit émulsionnant,
- 2/ une émulsion contenant une fragrance et dudit émulsionnant,
- 3/ une émulsion contenant un agent bactériostatique et dudit émulsionnant,
- 35 4/ une émulsion contenant un insecticide et dudit émulsionnant,

5/ un gel de dilution contenant dudit émulsionnant et de l'eau.

L'émulsionnant dans les quatre émulsions définies ci-dessus et dans le gel peut être présent avec une 5 concentration de 0,2% environ. Avec ces cinq produits (quatre émulsions et un gel), il est possible d'obtenir une émulsion combinée de structure homogène. Les quatre émulsions peuvent être préparées avec des concentrations plus ou moins élevées en ricinoléate de zinc, en fragrance, 10 en agent bactériostatique et en insecticide respectivement et le gel de dilution sert d'agent de dilution pour abaisser et fixer les concentrations du ricinoléate de zinc, du parfum, de l'agent bactériostatique et de l'insecticide aux valeurs souhaitées. Il est donc possible à partir des quatre 15 émulsions définies ci-dessus de préparer une émulsion combinée en mélangeant simplement des parts définies de chaque émulsion avec du gel de dilution.

Exemple.

20 Supposons que l'on ait trois émulsions de forte concentration qui sont donc des émulsions de stockage et de transport, contenant respectivement :

- 10% de ricinoléate de zinc
- 20% de fragrance, et
- 5% d'agent bactériostatique.

Supposons que l'on veuille obtenir une émulsion combinée contenant :

- 1% de ricinoléate de zinc
- 4% de fragrance, et
- 0,2% d'agent bactériostatique,

30 il suffit pour cela de mélanger 10 parts de l'éмуision contenant du ricinoléate de zinc, 20 parts d'émuision contenant du parfum, 4 parts d'émuision contenant l'agent bactériostatique et 66 parts de gel de dilution.

35 Cet exemple montre qu'en variant les parts d'émuision de base et la part de gel, il est possible de préparer

n'importe quelle émulsion combinée prête à l'utilisation décrite ci-dessous.

Il en va de même pour une émulsion contenant un insecticide que l'on veut combiner à une émulsion contenant 5 une fragrance ou un agent bactériostatique ou même un désodorisant.

Une émulsion diluée contenant du ricinoléate de zinc seul et/ou avec une fragrance et/ou un agent bactériostatique, ou uniquement de l'insecticide, du fait de 10 l'émulsionnant et de la technique de brassage utilisés, présente une faible viscosité, de sorte que cette émulsion combinée peut être pulvérisée. La pulvérisation de l'émulsion peut être effectuée à l'aide de n'importe quel dispositif de pulvérisation telle qu'une pompe ou une valve 15 aérosol. L'émulsion pulvérisée peut être directement épandue sur un site odoriférant dégageant des odeurs nauséabondes, telle qu'une décharge d'ordures ménagères ou une région à désinsectiser. L'épandage de l'émulsion pulvérisée aura pour effet d'éliminer les odeurs qui se dégagent de tels sites ou 20 d'éliminer les insectes. Cependant, selon une utilisation préférée de l'invention, l'émulsion, particulièrement celle contenant un désodorisant et/ou une fragrance, peut être utilisée dans un dispositif de fumigation apte à amener ladite émulsion en phase gazeuse pour être diffusée dans 25 l'atmosphère pour le traitement aéraulique de locaux. Un dispositif de fumigation approprié est par exemple divulgué dans le document EP-A-0 401 060, ou dans la demande de brevet FR-95 01037. Dans ces dispositifs de fumigation, l'émulsion est projetée sous forme pulvérisée contre une 30 paroi chauffée à une température supérieure à la température de vaporisation de ladite émulsion, de sorte que ladite émulsion est vaporisée instantanément sous forme gazeuse, donc avec un changement de phase. Par exemple, pour le ricinoléate de zinc, cette température de vaporisation doit 35 être supérieure à 250°C. L'utilisation d'une émulsion selon l'invention est très avantageuse, du fait de sa haute teneur en eau. Dans l'exemple cité ci-dessus, il y a près de 95%

d'eau dans l'émulsion, et compte tenu du coefficient d'expansion de l'eau qui est de 1 530, une diffusion très répandue du ricinoléate de zinc, du parfum et de l'agent bactériostatique est effectuée dans le local à traiter.

5 Les caractéristiques avantageuses de l'invention tiennent donc autant à l'émulsion en elle-même, qu'à la capacité de mélangeage de l'émulsion avec d'autres émulsions à base du même émulsionnant, ainsi qu'à l'utilisation avantageuse d'une telle émulsion ou d'une émulsion combinée
10 dans un dispositif de fumigation.

Dans la description ci-dessus ainsi que dans les revendications qui vont suivre, tous les pourcentages exprimés s'entendent être des pourcentages par poids.

Revendications :

1.- Emulsion aqueuse pulvérisable destinée au traitement aéraulique de locaux et/ou à l'épandage, caractérisée en ce qu'elle comprend :

5 a. un émulsionnant comprenant un acide acrylique de polymère réticulé modifié hydrophobiquement, et

b. un ou plusieurs composé(s) choisi(s) dans le groupe formé de :

10 - un désodorisant comprenant un complexe d'ion métallique divalent ayant une hybridisation sp^3 et de deux molécules comportant chacune deux groupes choisis dans les groupes hydroxy, carboxyl et aldehyde,

- un insecticide insoluble ou peu soluble dans l'eau,

- un agent bactériostatique insoluble ou peu soluble dans l'eau, .

15 - une fragrance insoluble ou peu soluble dans l'eau.

2.- Emulsion selon la revendication 1, dans laquelle la viscosité est comprise dans le domaine de 10 à 1 000 cPs, avantageusement de 10 à 200 cPs, et de préférence de 50 à 150 cPs.

20 3.- Emulsion selon la revendication 1 ou 2, comprenant en outre un agent tensioactif, par exemple du copolyol céthyldimethicone.

25 4.- Emulsion selon la revendication 3, dans laquelle l'agent tensioactif est présent avec une concentration de 0,1 à 1%.

30 5.- Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle lesdites molécules sont des molécules de la famille des acides hydroxycarboxyliques, avantageusement des molécules d'acides 12 - hydroxy - octa - [9] - decenoïque (acide ricinoleique).

6.- Emulsion selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le désodorisant est du zinc bis - (12 - hydroxy - octa - [9] - decenoate) (ricinoléate de zinc).

7.- Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'émulsionnant est présent avec une concentration de 0,05 à 2%, avantageusement de 0,05 à 0,4% et de préférence de 0,1 à 0,2%.

5 8.- Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le désodorisant est présent avec une concentration de 0,05 à 30%, avantageusement de 0,05 à 3%, et de préférence de 0,5 à 1,5%.

10 9.- Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'insecticide est présent avec une concentration de 0,001 à 10%, avantageusement 0,01 à 1% et de préférence de 0,1 à 0,5%.

15 10.- Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'insecticide est de l'ether 3-phénoxybenzylique 2-(4-éthoxyphénylique)-2-méthylpropyle.

11.- Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la fragrance est présente avec une concentration de 0,01 à 30%.

20 12.- Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'agent bactériostatique est présent avec une concentration de 0,05 à 5%, avantageusement de 0,1 à 1,0%, et de préférence de 0,5%.

13.- Emulsion selon la revendication 12, dans laquelle l'agent bactériostatique est un terpène.

25 14.- Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre un agent neutralisant avec une concentration de 0,01 à 2%, avantageusement 0,05 à 1% et de préférence de 0,1 à 0,5%.

30 15.- Emulsion selon la revendication 14, dans laquelle l'agent neutralisant est du carbonate d'ammonium ou du bicarbonate d'ammonium.

16.- Utilisation d'une émulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes dans un dispositif de fumigation apte à amener ladite émulsion en phase gazeuse dans l'atmosphère pour le traitement aéraulique de locaux.

35 17.- Procédé de mise en phase gazeuse d'une émulsion selon l'une des revendications 1 à 15, dans lequel

l'émulsion est projetée à l'état pulvérisé contre une surface chauffée à une température supérieure à la température de vaporisation de ladite émulsion.

18.- Mélange d'une ou de plusieurs émulsion(s) aqueuse(s) pulvérisable(s) selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

1/1

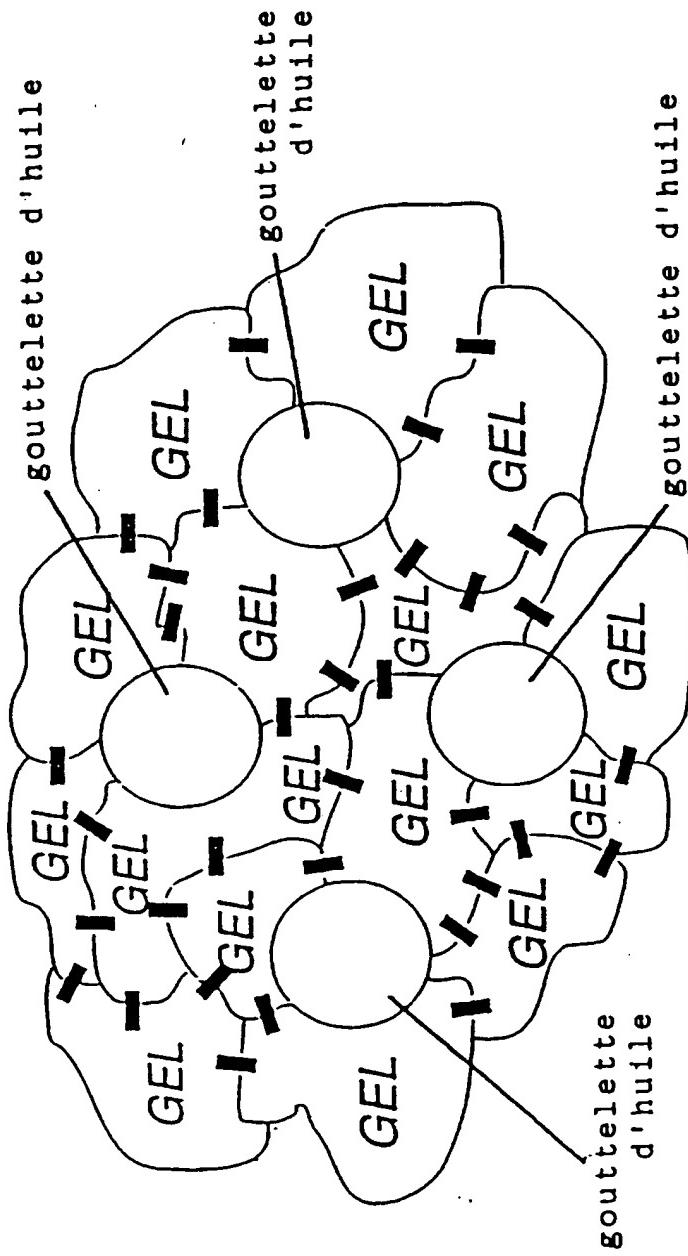


FIGURE UNIQUE

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PL./FR 96/01390

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 A61L9/01 A61L9/03 A01N25/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61L A01N B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,37 26 636 (GRILLO-WERKE) 6 October 1988 see claims 1-4; example 6 ---	1-18
A	US,A,4 172 123 (LOWICKI N.) 23 October 1979 see claim 5 ---	1-5
A	US,A,5 169 438 (MATRICK H.) 8 December 1992 -----	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 December 1996

Date of mailing of the international search report

30.01.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Peltre, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/01390

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-3726636	06-10-88	CA-A-	1329555	17-05-94
		DE-A-	3878086	18-03-93
		EP-A-	0303212	15-02-89
		JP-A-	1190363	31-07-89
		US-A-	4968496	06-11-90
<hr/>				
US-A-4172123	23-10-79	AT-A-	288606	15-01-71
		BE-A-	735881	09-01-70
		CH-A-	537184	13-07-73
		DE-A-	1792074	28-10-71
		FR-A-	2035802	24-12-70
		GB-A-	1282889	26-07-72
		LU-A-	59041	18-11-69
		NL-A,C	6910995	21-01-70
		SE-B-	374867	24-03-75
<hr/>				
US-A-5169438	08-12-92	DE-A-	4218734	17-12-92
		JP-B-	2502242	29-05-96
		JP-A-	5179184	20-07-93
<hr/>				

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT./FR 96/01390

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61L9/01 A61L9/03 A01N25/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61L A01N B01F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE,A,37 26 636 (GRILLO-WERKE) 6 Octobre 1988 voir revendications 1-4; exemple 6 ---	1-18
A	US,A,4 172 123 (LOWICKI N.) 23 Octobre 1979 voir revendication 5 ---	1-5
A	US,A,5 169 438 (MATRICK H.) 8 Décembre 1992 -----	

Voir la note du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiqué)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 Décembre 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30.01.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl.
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Peltre, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PL., FR 96/01390

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE-A-3726636	06-10-88	CA-A- 1329555 DE-A- 3878086 EP-A- 0303212 JP-A- 1190363 US-A- 4968496	17-05-94 18-03-93 15-02-89 31-07-89 06-11-90
US-A-4172123	23-10-79	AT-A- 288606 BE-A- 735881 CH-A- 537184 DE-A- 1792074 FR-A- 2035802 GB-A- 1282889 LU-A- 59041 NL-A,C 6910995 SE-B- 374867	15-01-71 09-01-70 13-07-73 28-10-71 24-12-70 26-07-72 18-11-69 21-01-70 24-03-75
US-A-5169438	08-12-92	DE-A- 4218734 JP-B- 2502242 JP-A- 5179184	17-12-92 29-05-96 20-07-93